

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11)特許出願公開番号
特開2002-121252
(P2002-121252A)
(43)公開日 平成14年4月23日(2002.4.23)

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号 F I テーマコード(参考)
C O 8 G 18/42 C O 8 G 18/42 F 4 J 0 3 4
18/26
// (C O 8 G 18/42 (C O 8 G 18/42
101:00) 101:00)
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願2000-319588(P2000-319588)	(71)出願人	000113517 ビーエーエスエフ イノアック ポリウレ タン株式会社 愛知県新城市川田字本宮道1番地の196
(22)出願日	平成12年10月19日(2000.10.19)	(71)出願人	000119232 株式会社イノアックコーポレーション 愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番4 号
		(74)代理人	100079050 弁理士 後藤 憲秋 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ウレタン変性ポリイソシアヌレートフォーム

(57)【要約】

【課題】 オゾン層破壊係数(ODP)がゼロのハイドロカーボンを用い、しかも難燃性に優れたウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームを提供する。

【解決手段】 ポリオール、発泡剤、発泡助剤、触媒を含むポリオール成分と、ポリイソシアネート成分との反応によって得られるウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームにおいて、前記ポリオールに、ポリイソシアネートと反応する水酸基含有置換基がメタ位又はパラ位の芳香族環を有する芳香族ポリエステルポリオールを少なくとも1種用い、前記発泡剤にノルマルペンタン又はノルマルペンタンとシクロペンタンの混合物を用い、前記発泡助剤に水を用いた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール、発泡剤、発泡助剤、触媒を含むポリオール成分とポリイソシアネート成分との反応によって得られるウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームにおいて、

前記ポリオールに、ポリイソシアネートと反応する水酸基含有置換基がメタ位又はパラ位の芳香族環を有する芳香族ポリエステルポリオールを少なくとも1種用い、

前記発泡剤にノルマルペンタン又はノルマルペンタンとシクロペンタンの混合物を用い、

前記発泡助剤に水を用いたことを特徴とするウレタン変性ポリイソシアヌレートフォーム。

【請求項2】 請求項1において、触媒が三量化触媒と3級アミン触媒の混合物からなり、全触媒中の3級アミン触媒の割合が2～5重量%であることを特徴とするウレタン変性ポリイソシアヌレートフォーム。

【請求項3】 請求項1又は2において、ポリオール100重量部に対してノルマルペンタン又はノルマルペンタンとシクロペンタンの混合物からなる発泡剤が10～30重量部、水からなる発泡助剤が0.5～2.0重量部であることを特徴とするウレタン変性ポリイソシアヌレートフォーム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性に優れ、しかもハイドロクロロフルオロカーボンを用いないウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオール、発泡剤、発泡助剤、触媒を含むポリオール成分と、ポリイソシアネート成分との反応によって得られるウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームは、冷蔵庫、冷凍庫、タンク等の断熱材として、あるいは建材等におけるサンドイッチパネル等に広く用いられている。

【0003】従来、ウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームを構成するポリオールには、ポリイソシアネートと反応する水酸基含有置換基がオルト位の芳香族環を有する芳香族ポリエステルポリオールを用い、発泡剤には、HCFC-141b(1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン)に代表されるハイドロクロロカーボンを用いていた。

【0004】近年、前記ハイドロクロロカーボンは、オゾン層を破壊することが判明したため、ハイドロクロロカーボンに代わる発泡剤が求められている。この代替発泡剤として、オゾン層破壊係数がゼロであるノルマルペンタンに代表されるハイドロカーボンを用いることが考えられる。前記ハイドロカーボンは、ウレタン変性ポリイソシアヌレートフォーム原料を混合・攪拌し、反応させる際の反応熱によって気化し、フォームを形成する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ノルマルペンタンに代表されるハイドロカーボンを発泡剤とし、ポリオール主成分にオルト構造の芳香族環を有する芳香族ポリエステルポリオールのみを使用すると、得られるウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームは、難燃性に劣り、難燃性の評価基準として採用されているJIS-A-1321難燃2級Aにおける合格基準：発煙係数(C_s)60以下、温度時間面積(Tdθ)150°C・min以下、残煙時間90sec以下を満たさなくなる問題がある。

【0006】本発明は、前記の点に鑑みなされたものであって、オゾン層破壊係数(ODP)がゼロのハイドロカーボンを用い、しかも難燃性に優れるウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームを提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、ポリオール、発泡剤、発泡助剤、触媒を含むポリオール成分とポリイソシアネート成分との反応によって得られるウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームにおいて、前記ポリオールに、ポリイソシアネートと反応する水酸基含有置換基がメタ位又はパラ位の芳香族環を有する芳香族ポリエステルポリオールを少なくとも1種用い、前記発泡剤にノルマルペンタン又はノルマルペンタンとシクロペンタンの混合物を用い、前記発泡助剤に水を用いたことを特徴とするウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームに係る。

【0008】請求項2の発明は、請求項1において、触媒が三量化触媒と3級アミン触媒の混合物からなり、全触媒中の3級アミン触媒の割合が2～5重量%であることを特徴とする。

【0009】請求項3の発明は、請求項1又は2において、ポリオール100重量部に対してノルマルペンタン又はノルマルペンタンとシクロペンタンの混合物からなる発泡剤が10～30重量部、水からなる発泡助剤が0.5～2.0重量部であることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、ポリオール成分には少なくともポリオール、発泡剤、発泡助剤、触媒が含まれる。ポリオールとしては、ポリイソシアネートのイソシアネート基と反応する水酸基含有置換基がメタ位(メタ構造)又はパラ位(パラ構造)の芳香族環を有する芳香族ポリエステルポリオールが、少なくとも1種用いられる。すなわち、前記ポリオールは、メタ構造の芳香族ポリエステルポリオールの場合、パラ構造の芳香族ポリエステルポリオールの場合、メタ構造の芳香族ポリエステルポリオールとパラ構造の芳香族ポリエステルポリオールからなる混合ポリオールの場合、メタ構造の芳香族環とパラ構造の芳香族環を併有する芳香族ポリエステルポリオールの場合、それらの芳香族ポリエステルポリオールと前記水酸基含有置換基がオルト位

(オルト構造)の芳香族ポリエステルポリオールからなる混合ポリオールの場合、メタ構造又はバラ構造と共にオルト構造を併有する芳香族ポリエステルポリオールの場合、それらの芳香族ポリエステルポリオールと他のポリオールとの混合ポリオールの場合等が挙げられる。特に、前記ポリオールには、前記メタ構造の芳香族ポリエステルポリオール(メタ構造の芳香族環と、バラ構造あるいはオルト構造の芳香族環の少なくとも一方とを併有する場合を含む)が少なくとも含まれるようにするのが好ましい。

【0011】前記芳香族環に結合している水酸基含有置換基としては、カルボキシル基と水酸基がある。さらに、芳香族環に結合している二つの水酸基含有置換基がいずれもカルボキシル基の場合と、一方がカルボキシル基で他方が水酸基の場合、いずれの水酸基含有置換基も水酸基の場合とがある。

【0012】前記芳香族ポリエステルポリオールの製造は、次のようにして行われる。前記芳香族環にメタ位あるいはバラ位若しくはオルト位で結合している二つの水酸基含有置換基がいずれもカルボキシル基の場合には、カルボキシル基がメタ位又はバラ位若しくはオルト位の芳香族カルボン酸、例えばイソフタル酸(メタ構造)又はテレフタル酸(バラ構造)若しくはオルトフタル酸(オルト構造)と、エチレングリコールやプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族、あるいは脂環族ヒドロキシ化合物とのエステル化反応によって、所望の芳香族ポリエステルポリオールが得られる。

【0013】また、前記芳香族環にメタ位又はバラ位若しくはオルト位で結合している二つの水酸基含有置換基が、一方はカルボキシル基で他方が水酸基の場合、カルボキシル基と水酸基の関係がメタ位又はバラ位若しくはオルト位である芳香族オキシカルボン酸、例えばm-, p-, o-オキシ安息香酸とヒドロキシ化合物とのエステル化反応によって、所望の芳香族ポリエステルポリオールが得られる。

【0014】また、前記芳香族環にメタ位又はバラ位若しくはオルト位で結合している二つの水酸基含有置換基が、いずれも水酸基の場合、水酸基がメタ位又はバラ位若しくはオルト位にある二価フェノールとヒドロキシ化合物とのエステル化反応によって、所望の芳香族ポリエステルポリオールが得られる。

【0015】なお、前記芳香族ポリエステルポリオールの製造に際し、前記芳香族カルボン酸、芳香族オキシカルボン酸、二価フェノールとして、それぞれメタ構造のものとバラ構造のものを混合し、あるいはメタ構造又はバラ構造のものとオルト構造のものを混合して用いてもよい。例えば、イソフタル酸(メタ構造)及びテレフタル酸(バラ構造)の混合物とヒドロキシ化合物とをエステル化反応させたり、イソフタル酸(メタ構造)とオルトフタル酸(オルト構造)との混合物とヒドロキシ化合物

物とのエステル化反応させたりして芳香族ポリエステルポリオールを製造してもよい。特に、メタ構造のものとバラ構造又はオルト構造のものと混合物を用いる場合、その混合物100重量%中にメタ構造のものが30重量%以上含まれるようにすれば、より良好な難燃性が得られる。

【0016】さらに、前記メタ構造又はバラ構造若しくはそれらのいずれか又は両方の構造とオルト構造の芳香族環を有する芳香族ポリエステルポリオールは、全ポリオール100重量部中50重量部以上とするのが好ましい。

【0017】発泡剤としては、ノルマルペンタン又はノルマルペンタンとシクロペンタンの混合物が用いられる。ノルマルペンタンやシクロペンタンは、強い引火性を有するものであり、従来のオルト構造からなる芳香族ポリエステルポリオールのみと組み合わせて使用すると、難燃性に劣るウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームしか得られない。しかし、本発明では、前記のようにメタ構造又はバラ構造の芳香族環を有する芳香族ポリエステルポリオールと組み合わせて使用すると共に、後記のように発泡助剤として水を使用することによって、難燃性を向上させることができたのである。さらに、前記ノルマルペンタン又はノルマルペンタンとシクロペンタンの混合物からなる発泡剤の量を、ポリオール100重量部に対して10~30重量部とすることにより、より良好な難燃性が得られたのである。

【0018】本発明では、前記ノルマルペンタン又はノルマルペンタンとシクロペンタンの混合物からなる発泡剤と共に、発泡助剤として水が添加される。水の量は、ポリオール100重量部に対して通常0.5~2.0重量部である。

【0019】触媒としては、三量化触媒と3級アミン触媒の混合物が用いられる。三量化触媒は、イソシアヌレート化触媒とも称され、オクチル酸カリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム等からなるカルボン酸のアルカリ金属塩、又はオクチル酸鉛、ナフテン酸鉛等からなる鉛化合物、あるいはN, N', N''-トリス(ジアミノプロピル)ヘキサヒドロ-s-トリアジン等からなるs-トリアジン化合物、若しくはそれらの化合物の混合等が挙げられる。3級アミン触媒としては、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)等を挙げることができる。3級アミン触媒の割合は、全触媒の2重量%~5重量%、すなわち全触媒量を100重量%とした場合における3級アミン触媒の割合を2~5重量%とすれば、良好な反応性が得られ、品質の良好なウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームが得られるようになる。

【0020】ポリイソシアネート成分として用いられるポリイソシアネートは、従来よりポリイソシアヌレート

ソシアネートを1種または複数種混合して使用することができ、それらの中でも特に芳香族ポリイソシアネートが好適である。芳香族ポリイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等が挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。脂環式ポリイソシアネートとしては、水素添加メチレンジフェニルジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0021】なお、前記ポリオール成分には、公知の整泡剤、安定剤等からなる任意の添加剤を含ませることができる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例と比較例について示す。なお、本発明は実施例に限られるものではない。実施例及び比較例に用いた原料を以下に示す。

・ポリオールA：イソフタル酸ベースの芳香族ポリエステルポリオール、OHV=190、Mw（重量平均分子量）=590、f（官能基数）=2

・ポリオールB：テレフタル酸ベースの芳香族ポリエステルポリオール、OHV=186、Mw=600、f=2

・ポリオールC：イソフタル酸、テレフタル酸ベースの芳香族ポリエステルポリオール、OHV=250、イソフタル酸／テレフタル酸（重量比）=40／60、Mw=450、f=2

・ポリオールD：オルトフタル酸、イソフタル酸ベースの芳香族ポリエステルポリオール、OHV=170、オ

ルトフタル酸／イソフタル酸（重量比）=60／40、Mw=660、f=2

・ポリオールE：オルトフタル酸ベースの芳香族ポリエステルポリオール、OHV=260、Mw=430、f=2

・整泡剤：SH-193、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製

・三量化触媒：商品名PC-46、エア・プロダクツジャパン（株）製

10 ・3級アミン触媒：PMDETA、BASF社製

・ペンタンA：ノルマルペンタン

・ペンタンB：ノルマルペンタン／シクロペンタン（重量比）=55／45

・ポリイソシアネート：ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、NCO%=30%、住友バイエルウレタン（株）製

【0023】前記原料を表1の実施例1ないし3及び比較例1ないし3の配合で混合し、液温20℃としてミキサーで攪拌混合させ、一辺300mmの正方形側面を有する筒状発泡箱の下面に鋼板面材をセットした後、配合混合液を100ml注入し、前記筒状発泡箱上面に鋼板面材を配置し、約300×300×35mmのウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームを製造した。その後発泡箱から脱型して得た実施例1ないし3及び比較例1ないし3のフォームから、JIS-A-1321の難燃試験に必要なサイズの試験片を切断し、発煙係数C_s、温度時間面積Tdθ（℃・min）、残炎時間（sec）を測定した。結果を表1に示す。

【0024】

30 【表1】

(単位：重量部)

		実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	1	2	3
ポリオールA		100				100	100
ポリオールB			100				
ポリオールC				70			
ポリオールD				30			
ポリオールE					100		
整泡剤		3	3	3	3	3	3
三量化触媒		5.0	5.0	6.2	4.0	5.0	4.5
3級アミン触媒		0.2	0.2	0.2	0.2	0.05	0.3
水		1.3	1.0	0.7	1.0	1.3	1.3
パンタンA		19	20		19	19	19
パンタンB				29			
ポリイソシアネート		204	195	225	229	204	204
発泡成形性		良	良	良	良	未充填	良好
燃 焼 性	発煙係数C _A	43	50	42	91	41	46
	温度時間面積 (℃・min)	103	141	133	186	99	122
	残炭時間 (sec)	80	82	78	63	78	86

【0025】表1の結果によれば、実施例1ないし3のウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームは、前記JIS-A-1321難燃2Aの合格基準値を満たすものであった。それに対し、比較例1のウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームは、発煙係数 C_A 値及び温度時間面積 $Td\theta$ 値において難燃2Aの合格基準値を大きく上回り、難燃性に劣っていた。また、3級アミン触媒が無添加の比較例2では、配合原料が十分に発泡しないため、所定の容積内にフォームを充填することができなかった。さらに3級アミン触媒が過剰に添加されている比較例3では、泡化反応が促進されすぎるあまり、ボイドが発生し、製品不良になった。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームは、オゾン層破壊係数がゼロであるノルマルペンタン、シクロペントンを発泡剤、水を発泡助剤とし、さらにポリオールに、ポリイ*

*ソシアネートと反応する水酸基含有置換基がメタ位又はパラ位の芳香族環を有する芳香族ポリエステルポリオールを少なくとも1種用いたことにより、環境破壊の問題が少なく、しかも難燃性に優れるという効果が得られたのである。

【0027】さらに請求項2のように、触媒として三量化触媒と3級アミン触媒を併用すると共に、全触媒中の3級アミン触媒の割合を2～5重量%となるようにしたことによって、品質の良いウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームが得られたのである。

【0028】さらに請求項3のように、ポリオール100重量部に対してノルマルペンタン又はノルマルペンタンとシクロペントンの混合物からなる発泡剤を10～30重量部、水からなる発泡助剤を0.5～2.0重量部としたことによって、良好なウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームを得ることができたのである。

フロントページの続き

(72)発明者 小島 了

愛知県新城市川田字本宮道1番地の196
ビーエーエスエフ イノアック ポリウレ
タン株式会社内

Fターム(参考) 4J034 BA03 BA07 CE01 DA01 DB01

DC02 DC42 DF01 DF14 DF21

KA01 KC02 KC18 KD11 KD12

LA08 NA01 NA03 NA05 NA06

QB12 QC01 RA10 RA14